

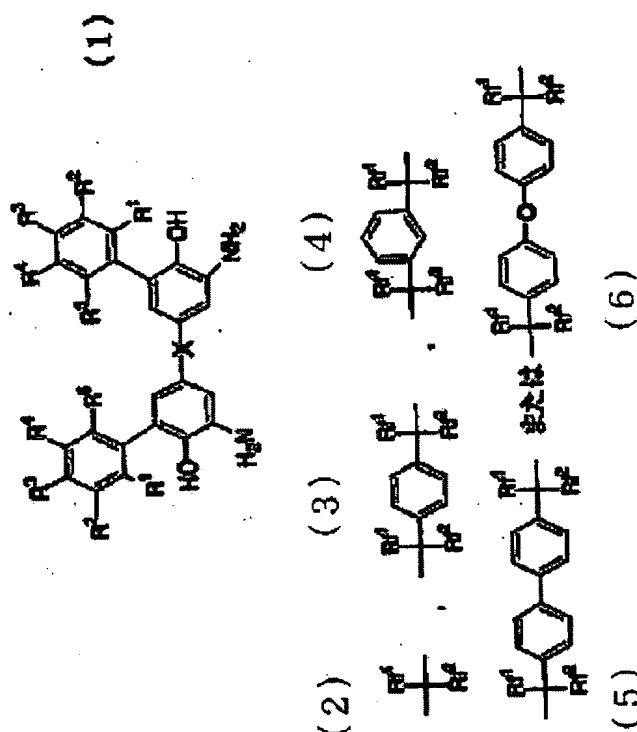
BIS(3-AMINO-5-ARYL-4-HYDROXYARYL) FLUOROALKANE DERIVATIVE

Patent number: JP2002105202
Publication date: 2002-04-10
Inventor: ADACHI KENJI; OHIRA YUTAKA
Applicant: DAIKIN IND LTD
Classification:
 - international: C08G73/22; C07C39/367; C07C215/80; C08J5/18
 - european:
Application number: JP20000303464 20001003
Priority number(s):

Abstract of JP2002105202

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a bis (3-amino-5-aryl-4-hydroxyaryl) fluoroalkane derivative which is an important monomer used for various polymers.

SOLUTION: This fluoroalkane derivative is expressed by general formula (1) [wherein X is expressed by formula (2), formula (3), formula (4), and formula (5)/ formula (6); Rf1 and Rf2 may be the same or different, are 1-10C perfluoroalkyl groups, and may have a cyclic structure or a chain structure of straight chain/branched chain. Rf1 and Rf2 may be mutually bonded with their binding C to form 3-8C fluorocycloalkyl. R1 to R5 each may be the same or different, and be a hydrogen atom, a 1-20C alkoxy group, a 6-30C aryloxy group, a 1-20C alkyl group which may have a substituent group, or a 6-30C aryl group which may have a substituent group].



Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-105202

(P2002-105202A)

(43)公開日 平成14年4月10日(2002.4.10)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 8 G 73/22		C 0 8 G 73/22	4 F 0 7 1
C 0 7 C 39/367		C 0 7 C 39/367	4 H 0 0 6
215/80		215/80	4 J 0 4 3
C 0 8 J 5/18	C E Z	C 0 8 J 5/18	C E Z
// C 0 8 L 79:04		C 0 8 L 79:04	
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 20 頁)			

(21)出願番号 特願2000-303464(P2000-303464)

(22)出願日 平成12年10月3日(2000.10.3)

(71)出願人 000002853

ダイキン工業株式会社

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号

梅田センタービル

(72)発明者 足達 健二

茨城県つくば市御幸が丘3番地 ダイキン
工業株式会社内

(72)発明者 大平 豊

茨城県つくば市御幸が丘3番地 ダイキン
工業株式会社内

(74)代理人 100065215

弁理士 三枝 英二 (外6名)

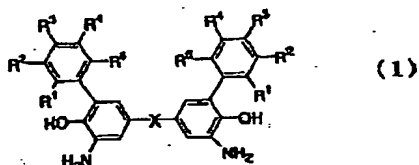
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ビス(3-アミノ-5-アリール-4-ヒドロキシアリール)フルオロアルカン誘導体

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 種々のポリマーにおいて重要なモノマーであるビス(3-アミノ-5-アリール-4-ヒドロキシアリール)フルオロアルカン誘導体を提供する。

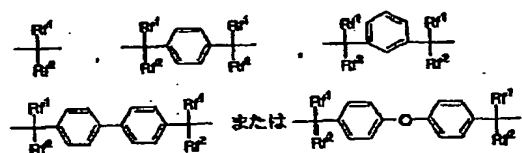
【解決手段】 一般式(1)



(1)

で表されるビス(3-アミノ-5-アリール-4-ヒドロキシアリール)フルオロアルカン誘導体。

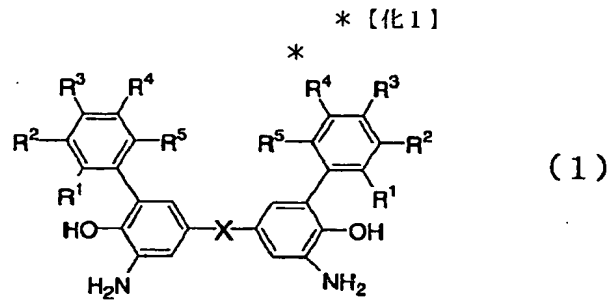
(式中、Xは、



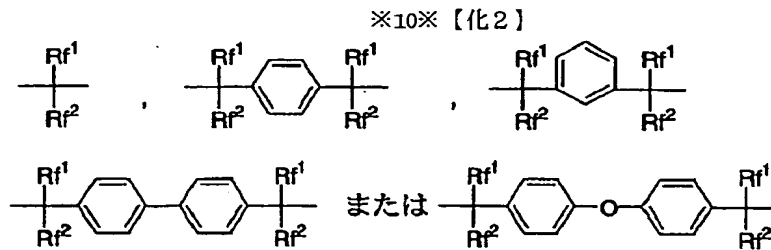
である。R f¹ およびR f² は、同一または異なって、炭素数1~10個のヘルフルオロアルキル基であり、直鎖状または分枝鎖状の鎖状構造でも環状構造でもよい。また、このR f¹ およびR f² は、これらが結合する炭素原子と共に互いに結合して炭素数3~8個のフルオロシクロアルキルを形成してもよい。R¹、R²、R³、R⁴ およびR⁵ は、同一または異なって、水素原子、炭素数1~20個のアルコキシ基、炭素数6~30個のアリールオキシ基、置換基を有することのある炭素数1~20個のアルキル基または置換基を有することのある炭素数6~30個のアリール基である。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)



(式中、Xは、

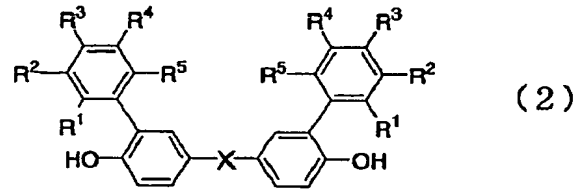


である。R^{f1}およびR^{f2}は、同一または異なって、炭素数1～10個のペルフルオロアルキル基であり、直鎖状または分枝鎖状の鎖状構造でも環状構造でもよい。また、このR^{f1}およびR^{f2}は、これらが結合する炭素原子と共に互いに結合して炭素数3～8個のフルオロシクロアルキルを形成してもよい。R¹、R²、R³、R⁴およびR⁵は、同一または異なって、水素原子、炭素数1～20個のアルコキシ基、炭素数6～30個のアリールオキシ基、置換基を有することのある炭素数1～20個のアルキル基または置換基を有することのある炭素数6～30個のアリール基である。)で表されるビス(3-アミノ-5-アリール-★

★4-ヒドロキシアリール)フルオロアルカン誘導体。

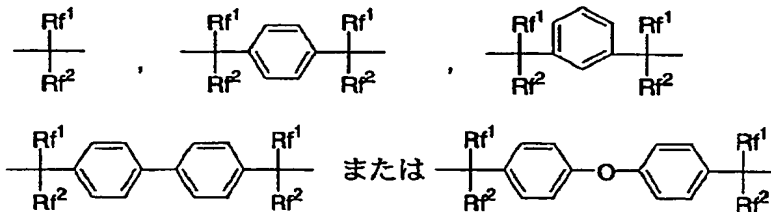
【請求項2】 一般式(2)

20 【化3】



(式中、Xは、

【化4】



である。R^{f1}およびR^{f2}は、同一または異なって、炭素数1～10個のペルフルオロアルキル基であり、直鎖状または分枝鎖状の鎖状構造でも環状構造でもよい。また、このR^{f1}およびR^{f2}は、これらが結合する炭素原子と共に互いに結合して炭素数3～8個のフルオロシクロアルキルを形成してもよい。R¹、R²、R³、R⁴およびR⁵は、同一または異なって、水素原子、炭素数1～20個のアルコキシ基、炭素数6～30個のアリールオキシ基、置換基を有することのある炭素数1～20個のアルキル基また

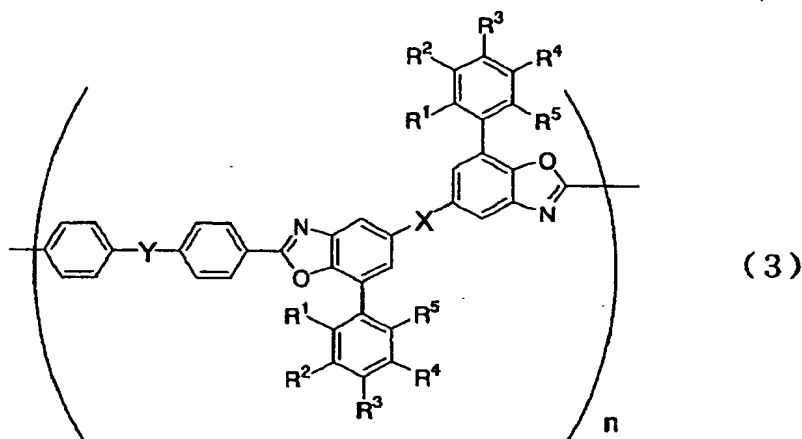
は置換基を有することのある炭素数6～30個のアリール基である。)で表されるビス(3-アリール-4-ヒドロキシアリール)フルオロアルカン誘導体。

【請求項3】 R^{f1}およびR^{f2}がトリフルオロメチル基である請求項1または2に記載の化合物。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載の化合物をモノマーとして少なくとも1種含むポリマー。

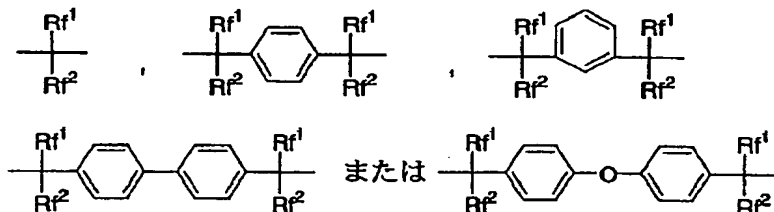
【請求項5】 一般式(3)

【化5】



(式中、Yは単結合またはXである。Xは、

* * 【化6】



である。R^{f1}およびR^{f2}は、同一または異なって、炭素数1～10個のフルオロアルキル基であり、直鎖状または分枝鎖状の鎖状構造でも環状構造でもよい。また、このR^{f1}およびR^{f2}は、これらが結合する炭素原子と共に互いに結合して炭素数3～8個のフルオロシクロアルキルを形成してもよい。R¹、R²、R³、R⁴およびR⁵は、同一または異なって、水素原子、炭素数1～20個のアルコキシ基、炭素数6～30個のアリールオキシ基、置換基を有することのある炭素数1～20個のアルキル基または置換基を有することのある炭素数6～30個のアリール基である。nは3～200である。)で表される含フッ素ポリベンゾオキサゾール樹脂。

【請求項6】 請求項4または5に記載のポリマーを成形してなる、半導体の多層配線用層間絶縁膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、種々のポリマーにおいて重要なモノマーであるビス(3-アミノ-5-アリール-4-ヒドロキシアリール)フルオロアルカン誘導体、およびそれを用いたポリマーに関する。

【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシアリール)フルオロアルカン誘導体は種々のポリマーの重要なモノマーであることが知られている(特開2000-109558号; 特開2000-219742号; 特開2000-212281号; フッ素ポリマーの開発と用途展開, 高薄一弘, 株式会社技術情報協会, pp211-234)。しかしながら、このモノマーからなる種々のポリマーは耐熱

性、電気絶縁性、低誘電率化に対して必ずしも十分ではなく、今後さらに発展した高性能な材料としていくためには、現在の化合物よりもより一層高い耐熱性、電気絶縁性、低誘電率化が要求されることは必至である。

【0003】本発明の目的は、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシアリール)フルオロアルカン誘導体をモノマーとして合成されるポリマーにおける耐熱性、電気絶縁性、低誘電率化をより一層高め、従来技術の問題点を解決するために、新規なビス(3-アミノ-5-アリール-4-ヒドロキシアリール)フルオロアルカン誘導体を提供することにある。

【0004】

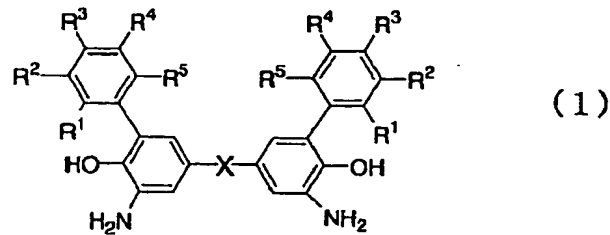
【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシアリール)フルオロアルカン誘導体をモノマーとして合成されるポリマーにおける耐熱性、電気絶縁性、低誘電率化を改善するためには、アリール基をビス(3-アミノ-4-ヒドロキシアリール)フルオロアルカン誘導体の2つのアリール基の5位にそれぞれ1つずつ導入し、ビス(3-アミノ-5-アリール-4-ヒドロキシアリール)フルオロアルカン誘導体とする方法が、優れていることを見出し、本発明を完成させた。

【0005】すなわち、本発明は、下記に示すとりのビス(3-アミノ-5-アリール-4-ヒドロキシアリール)フルオロアルカン誘導体およびそれを用いて得られるポリマーを提供するものである。

項1. 一般式(1)

【0006】

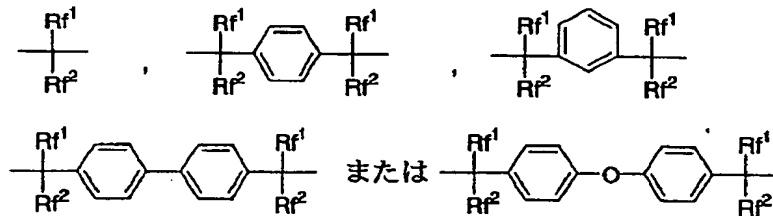
【化7】



【0007】(式中、Xは、
【0008】

*【化8】

*10

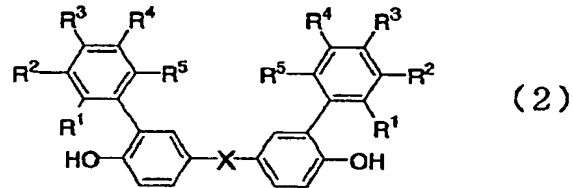


【0009】である。R^fおよびR^fは、同一または異な
って、炭素数1～10個のペルフルオロアルキル基であ
り、直鎖状または分枝鎖状の鎖状構造でも環状構造でも
よい。また、このR^fおよびR^fは、これらが結合する炭
素原子と共に互いに結合して炭素数3～8個のフルオロ
シクロアルキルを形成してもよい。R¹、R²、R³、R⁴およ
びR⁵は、同一または異なっていて、水素原子、炭素数1～2
0個のアルコキシ基、炭素数6～30個のアリールオキ
シ基、置換基を有することのある炭素数1～20個のア
ルキル基または置換基を有することのある炭素数6～3
0個のアリール基である。)で表されるビス(3-アミノ
-5-アリール-4-ヒドロキシアリール)フルオロアルカン
誘導体。

※項2. 一般式(2)

【0010】

20 【化9】

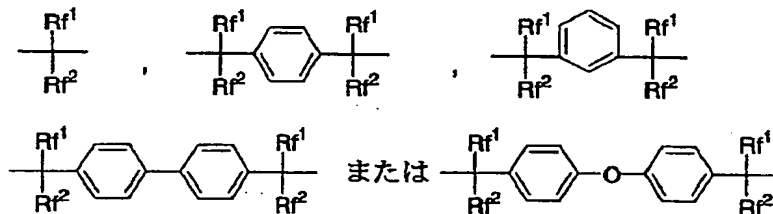


【0011】(式中、Xは、

【0012】

【化10】

*30



【0013】である。R^fおよびR^fは、同一または異な
って、炭素数1～10個のペルフルオロアルキル基であ
り、直鎖状または分枝鎖状の鎖状構造でも環状構造でも
よい。また、このR^fおよびR^fは、これらが結合する炭
素原子と共に互いに結合して炭素数3～8個のフルオロ
シクロアルキルを形成してもよい。R¹、R²、R³、R⁴およ
びR⁵は、同一または異なっていて、水素原子、炭素数1～2
0個のアルコキシ基、炭素数6～30個のアリールオキ
シ基、置換基を有することのある炭素数1～20個のア
ルキル基または置換基を有することのある炭素数6～3

0個のアリール基である。)で表されるビス(3-アリー
ル-4-ヒドロキシアリール)フルオロアルカン誘導体。

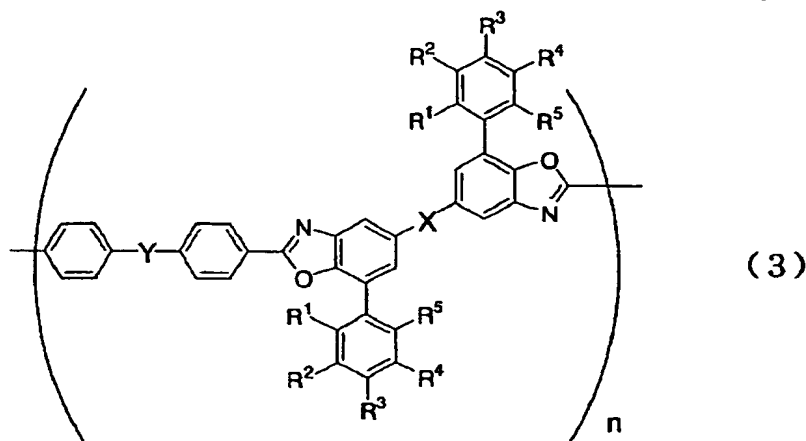
40 項3. R^fおよびR^fがトリフルオロメチル基である項
1または2に記載の化合物。

項4. 項1～3のいずれかに記載の化合物をモノマー
として少なくとも1種含むポリマー。

項5. 一般式(3)

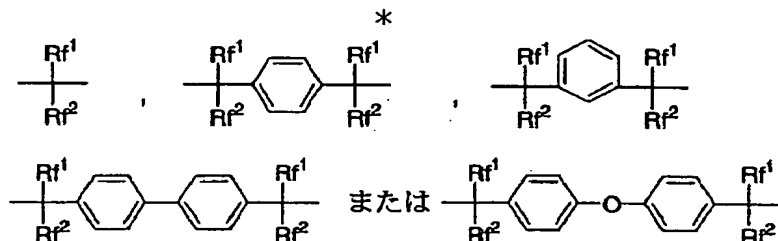
【0014】

【化11】



【0015】(式中、Yは単結合またはXである。Xは、
【0016】

*【化12】



【0017】である。R^fおよびR^fは、同一または異な
って、炭素数1~10個のペルフルオロアルキル基であ
り、直鎖状または分枝鎖状の鎖状構造でも環状構造でも
よい。また、このR^fおよびR^fは、これらが結合する炭
素原子と共に互いに結合して炭素数3~8個のフルオロ
シクロアルキルを形成してもよい。R¹、R²、R³、R⁴およ
びR⁵は、同一または異なって、水素原子、炭素数1~2
0個のアルコキシ基、炭素数6~30個のアリールオキ
シ基、置換基を有することのある炭素数1~20個のアル
キル基または置換基を有することのある炭素数6~3
0個のアリール基である。nは3~200である。)で
表される含フッ素ポリベンゾオキサゾール樹脂。

項6. 項4または5に記載のポリマーを成形してな
る、半導体の多層配線用層間絶縁膜。

【0018】

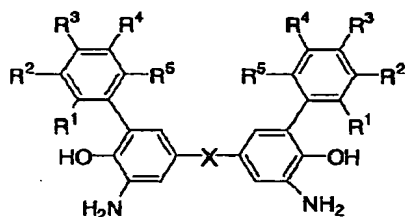
【発明の実施の形態】炭素数1~10個のペルフルオ
ロアルキル基としては、直鎖または分枝鎖状の鎖状構造ま
たは環状構造のペルフルオロアルキル基が挙げられ、ト
リフルオロメチル、ペンタフルオロエチル、n-ヘプタフ
フルオロプロピル、ヘプタフルオロイソプロピル、n-ノナ
フルオロブチル、ノナフルオロイソブチル、sec-ノナフ
フルオロブチル、tert-ノナフルオロブチル、ウンデカフ
フルオロペンチル、ノナフルオロシクロペンチル、トリデ
カフルオロヘキシル、ウンデカフルオロシクロヘキシ
ル、ペンタデカフルオロヘプチル、トリデカフルオロシ
クロヘキシルメチル、ヘプタデカフルオロオクチル、ノ
ナデカフルオロノニル、ヘンエイコサフルオロデシル基

などのペルフルオロアルキル基が挙げられる。R^fとR^f
が、これらが結合する炭素原子と共に互いに結合してフ
ルオロシクロアルキルを形成するものとしては、R^fお
よびR^fがテトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロト
リメチレン、オクタフルオロテトラメチレン、デカフル
オロペンタメチレン、ドデカフルオロヘキサメチレン、
オクタフルオロメチルトリメチレン、デカフルオロジメ
チルトリメチレン、ドデカフルオロメチルペンタメチレ
ン、テトラデカフルオロジメチルペンタメチレン基であ
るものなどが挙げられる。

【0019】置換基を有することのある炭素数1~20
個のアルキル基としては、直鎖または分枝鎖状の鎖状構
造または環状構造のアルキル基、直鎖または分枝鎖状の
鎖状構造または環状構造のハロアルキル基、直鎖または
分枝鎖状の鎖状構造または環状構造のアルコキシアルキ
ル基が挙げられる。直鎖または分枝鎖状の鎖状構造また
は環状構造のアルキル基としては、メチル、エチル、ブ
ロピル、イソブピル、ブチル、tert-ブチル、ペンチ
ル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、シクロブ
ピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチ
ル、アミル、ベンジル、ニトロベンジル、シアノベンジ
ル、ハロベンジル基などのアルキル基が挙げられる。直
鎖または分枝鎖状の鎖状構造または環状構造のハロアル
キル基としては、メチル、エチル、ブロピル、イソブ
ピル、ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘプチル、オ
クチル、ノニル、デシル、シクロブピル、シクロペン
チル、シクロヘキシル、シクロヘプチル基などのアルキ

ル基の水素原子の少なくとも1つが、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などで置換されたハロアルキル基が挙げられる。直鎖または分枝鎖状の鎖状構造または環状構造のアルコキシアルキル基としては、メトキシメチル、メトキシエチル、メトキシプロピル、メトキシブチル、エトキシメチル、エトキシエチル、エトキシプロピル、プロポキシエチル、ヘプトキシメチル、ベンジルオキシメチル、2,2,2-トリクロロエトキシメチル、テトラヒドロピラニル、テトラヒドロフランニル、1-エトキシエチル、1-メチル-1-メトキシエチル、1-(イソプロポキシ)エチルなどのアルコキシアルキル基が挙げられる。

【0020】置換基を有することのある炭素数6～30＊



(A)

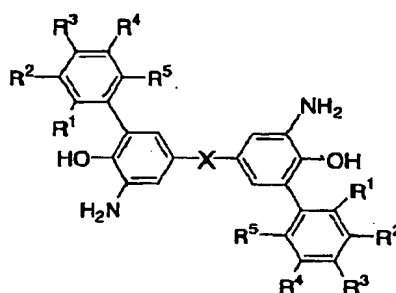
【0023】本発明におけるビス(3-アミノ-5-アリール-4-ヒドロキシアリール)フルオロアルカン誘導体を以下に例示する(化合物1～30)が、これらに限定さ

＊個のアリール基としては、フェニル、ナフチル、ビフェニル、ターフェニル、ジフェニルフェニル、p-クロロフェニル、p-フルオロフェニル、ニトロフェニル、シアノフェニル、トリフルオロメチルフェニル基などのアリール基が挙げられる。

【0021】本発明における一般式(1)で表されるビス(3-アミノ-5-アリール-4-ヒドロキシアリール)フルオロアルカン誘導体は、幾何異性体を示したものではなく、下記の一般式(A)の化合物と一般式(B)の化合物が存在する場合、その両方を示すものである。

【0022】

【化13】



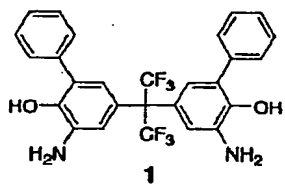
(B)

れるものではない。

【0024】

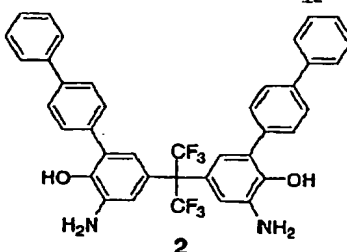
【化14】

11

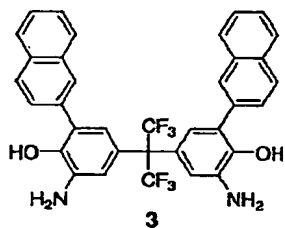


1

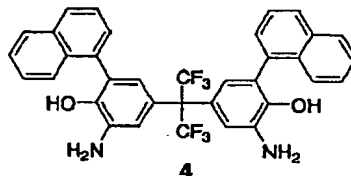
12



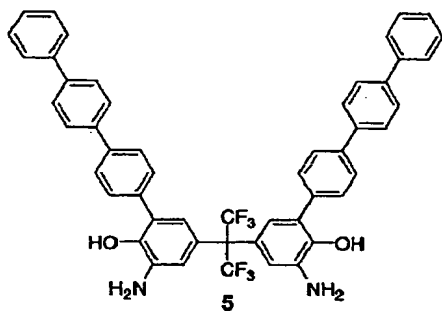
2



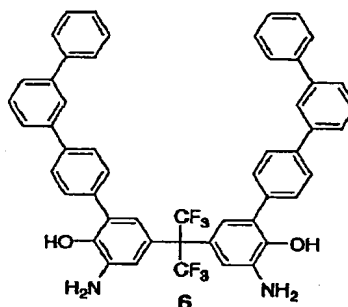
3



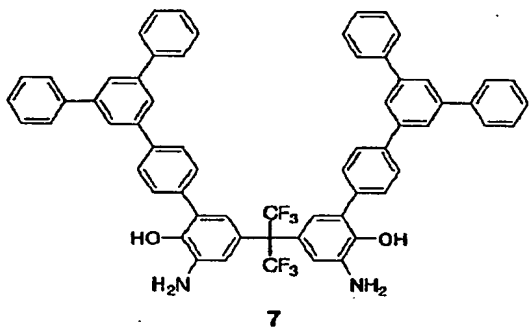
4



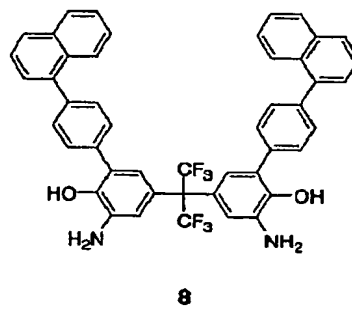
5



6



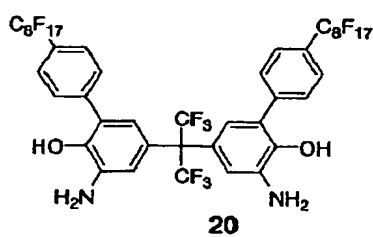
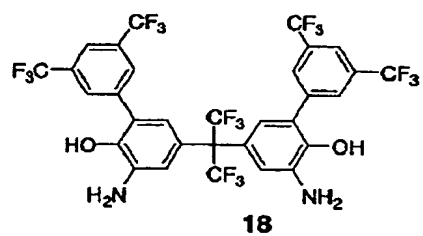
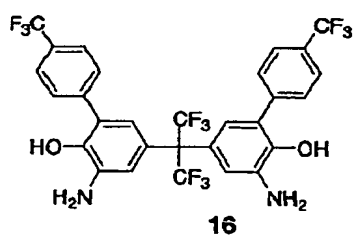
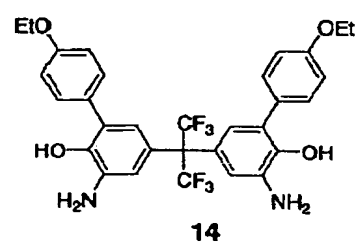
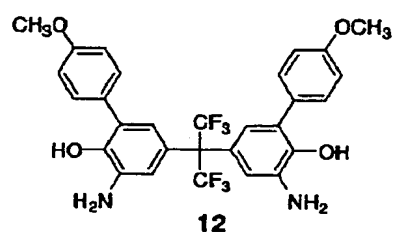
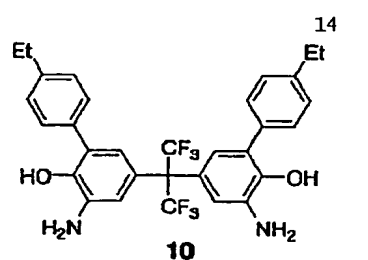
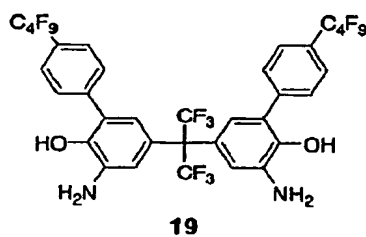
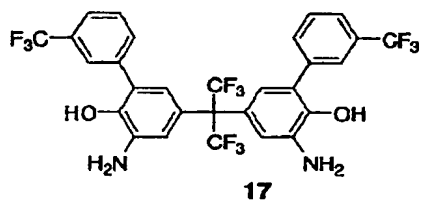
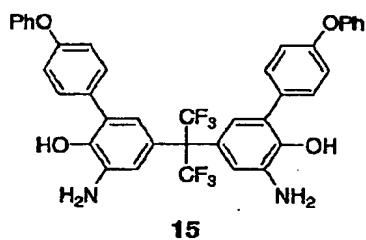
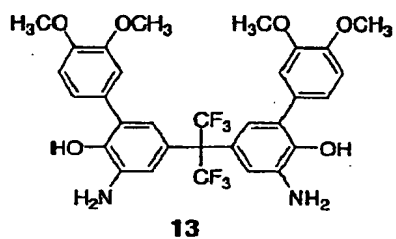
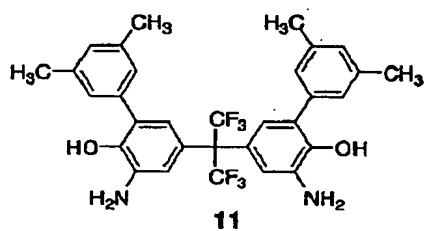
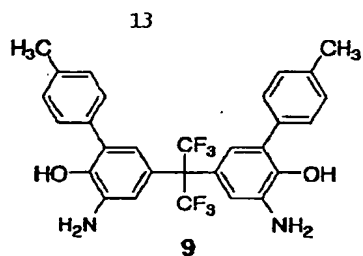
7



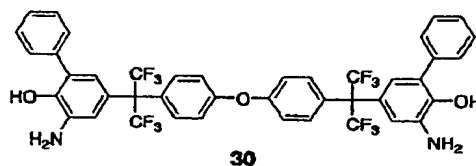
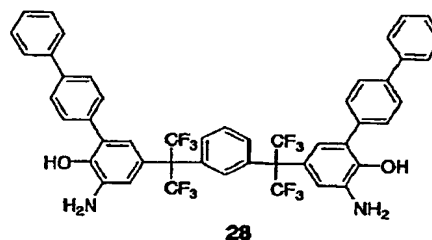
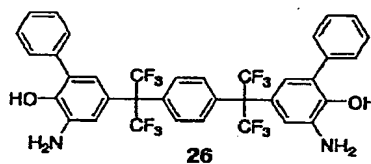
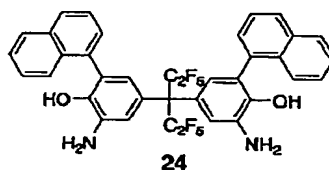
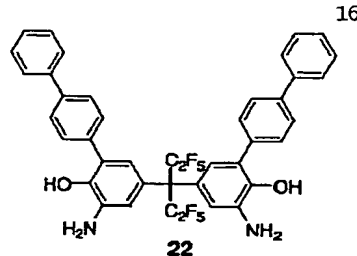
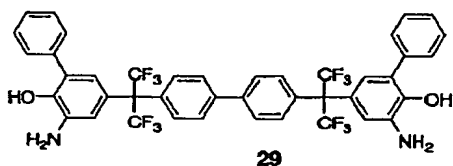
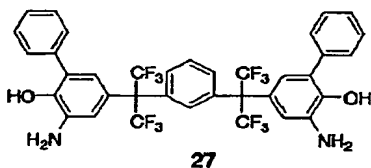
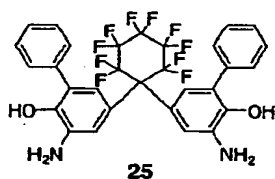
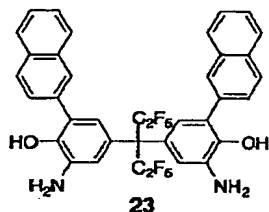
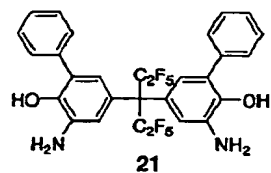
8

[0025]

[化15]



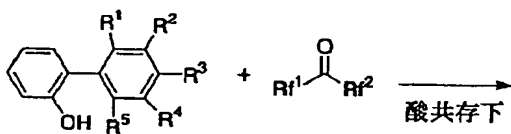
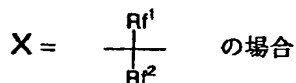
15



【0027】一般式(1)で表されるビス(3-アミノ-5-アリール-4-ヒドロキシアリール)フルオロアルカン誘導体の合成中間体は、一般式(2)で表されるビス(3-アリール-4-ヒドロキシアリール)フルオロアルカン誘導体である。

【0028】この一般式(2)で表されるビス(3-アリール-4-ヒドロキシアリール)フルオロアルカン誘導体 *

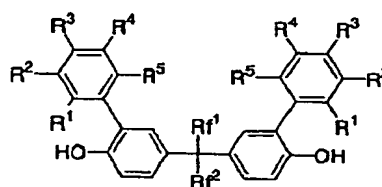
式(4)



*の製造方法としては、Xが下記式である場合(化合物1~25)は、下記の式(4)で示されるように、対応する2-アリールフェノール誘導体と対応するパーフルオロアルキルケトンとを、酸共存下に反応させればよい。

40 【0029】

【化17】



17

18

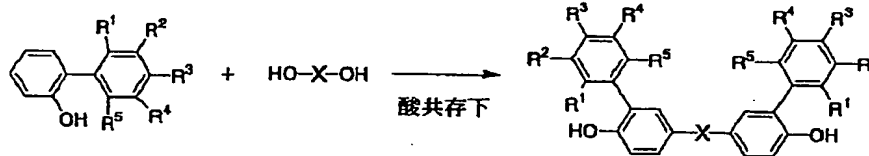
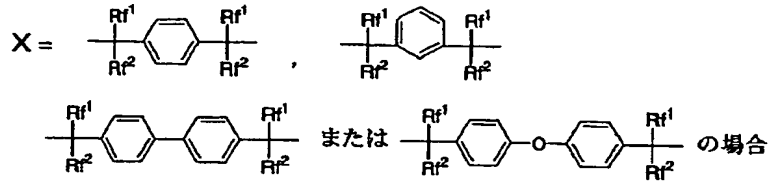
【0030】一般式(2)で表されるビス(3-アリール-4-ヒドロキシアリール)フルオロアルカン誘導体の製造方法としては、Xが下記式である場合(化合物26~30)は、下記の式(5)で示されるように、対応する*

*2-アリールフェノール誘導体と対応するアリールフルオロアルカノールを、酸共存下に反応させればよい。

【0031】

【化18】

式(5)



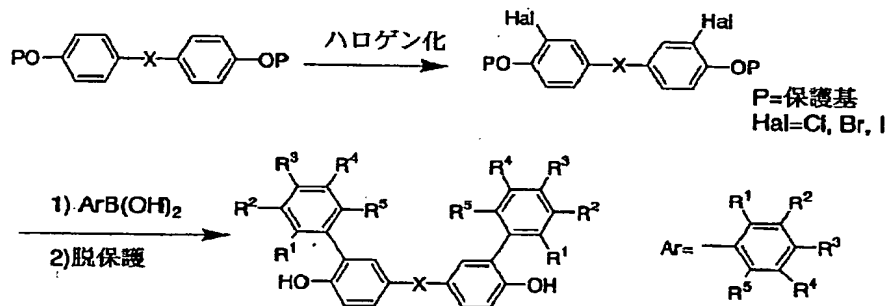
【0032】さらに、一般式(2)で表されるビス(3-アリール-4-ヒドロキシアリール)フルオロアルカン誘導体は、下記の式(6)で示される方法によっても製造できる。すなわち、ビス(4-ヒドロキシアリール)フル 20
オロアルカン誘導体の水酸基を保護し、3,3'位をハロゲン※

※ン化し、無置換または置換アリールボロン酸でC-アリール化後、水酸基の脱保護を行うことにより得られる。

【0033】

【化19】

式(6)



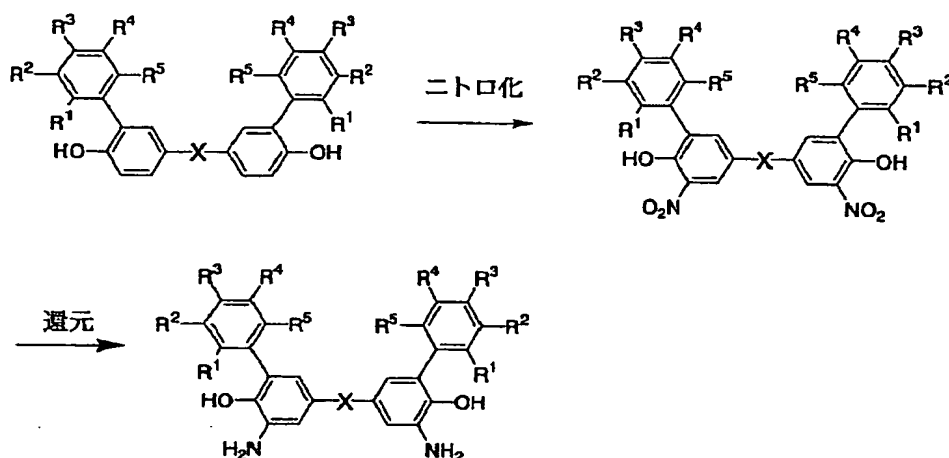
【0034】一般式(1)で表されるビス(3-アミノ-5-アリール-4-ヒドロキシアリール)フルオロアルカン誘導体は、下記の式(7)で示されるように、一般式(2)で表されるビス(3-アリール-4-ヒドロキシアリ

ール)フルオロアルカン誘導体をニトロ化し、次いで還元することにより得られる。

【0035】

【化20】

式(7)



【0036】上記の式(4)および(5)に示す反応において用いられる酸としては、例えば、硫酸、硝酸、リン酸、ポリリン酸、フッ化水素、フッ酸、塩酸、臭化水素、沃化水素、次亜塩素酸、亜塩素酸、塩素酸、過塩素酸、過臭素酸、過沃素酸等のハロゲン化水素またはハロゲン化水素酸、次亜ハロゲン酸、亜ハロゲン酸、ハロゲン酸、または過ハロゲン酸：フルオロスルホン酸、クロロスルホン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ジフルオロメタンスルホン酸、トリクロロメタンスルホン酸、パーフルオロブタンズルホン酸、パーフルオロオクタンズルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、ニトロベンゼンスルホン酸等のスルホン酸またはポリスチレンスルホン酸、フッ素化スルホン酸樹脂(Nafion-H)等のポリマー担持スルホン酸：ギ酸、酢酸、プロピオン酸、クロル酢酸、ブロム酢酸、ジクロル酢酸、トリクロル酢酸、トリフルオロ酢酸、グリコール酸、乳酸、安息香酸、シュウ酸、コハク酸等のカルボン酸： SO_3 、 BF_3 、 BCl_3 、 $\text{B}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ 、 $\text{B}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、 AlCl_3 、 AlBr_3 、 SbF_3 、 SbCl_3 、 SbF_5 、 PF_3 、 PF_5 、 AsF_3 、 AsCl_3 、 AsF_5 、 TiCl_4 、 NbF_5 、 TaF_5 等のルイス酸またはそのエーテル等との錯体： HBF_4 、 HPF_6 、 HASF_6 、 HSbF_6 、 HSbCl_6 等のルイス酸とハロゲン化水素とからなる酸またはこれらのエーテル等との錯体：またはこれらの2種以上の混合物を例示することができる。またここで使用する酸は、さまざまな担体に担持されていてもよい。担体としては、 SiO_2 、メチル化 SiO_2 、 Al_2O_3 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WB}$ 、 MoO_3 、 ThO_2 、 Cr_2O_3 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-WO}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-NH}_4\text{F}$ 、 $\text{HSO}_3\text{Cl-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{HF-NH}_4\text{-Y}$ 、 $\text{HF-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{-F-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ru-F-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{F-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{KF-Al}_2\text{O}_3$ 、 AlPO_4 、 AlF_3 、ボーキサイト、カオリン、活性炭、グラファイト、Pt-グラファイト、イオン交換樹脂、金属硫酸塩、塩化物、Alなどの金属、Al-Mg、Ni-Moなどの合金、ポリスチレンなどのポリマーなどが挙げら

れる。

【0037】酸の量としては、触媒量から大過剰であり、反応溶媒として用いることもできる。その他の溶媒は用いない方が好ましいが、必要とあれば、酸との配位力の低い溶媒を用いることが好ましい。例えば、クロロホルム、ジクロロメタン、クロロメタン、四塩化炭素、クロロエタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、トリクロロトリフルオロエタン、テトラフルオロエタン、クロロトリフルオロエタン、パーフルオロペンタン、パーフルオロヘキサン、パーフルオロオクタンなどのハロゲン化炭化水素が挙げられる。

【0038】反応温度は、 $20\sim 250^\circ\text{C}$ の範囲内であればよく、好ましくは $60\sim 150^\circ\text{C}$ である。

【0039】ハロゲン化反応(上記の式(6))、C-アリアル化反応(上記の式(6))、水酸基の脱保護(上記の式(6))、ニトロ化反応(上記の式(7))、ニトロ基のアミノ基への還元反応(上記の式(7))は、すべて公知の方法であり、通常の有機化学的手法を用いて、実施することができる。公知の方法としては、例えば、Organofluorine Chemistry, Principles and Commercial Applications, Banks, R. E., Smart, B. E., Tatlow, J. C., Eds.; Plenum: New York, 1994; pp413-429.; Journal of Organic Chemistry, 1999, 64, 4220で示された方法が、挙げられる。

【0040】ビス(3-アミノ-5-アリアル-4-ヒドロキシアリアル)フルオロアルカン誘導体は、通常のカラムクロマトグラフィー、蒸留または再結晶、活性炭などの吸着剤を用いる方法、あるいはこれらの方法を組み合わせることにより、精製することができる。

【0041】一般式(1)で表されるビス(3-アミノ-5-アリアル-4-ヒドロキシアリアル)フルオロアルカン誘導体を用いて得られるポリマーとしては、例えば、ポリベンゾオキサゾールが挙げられる。

【0042】以下にポリマーを例示するが、これらのポ

21

22

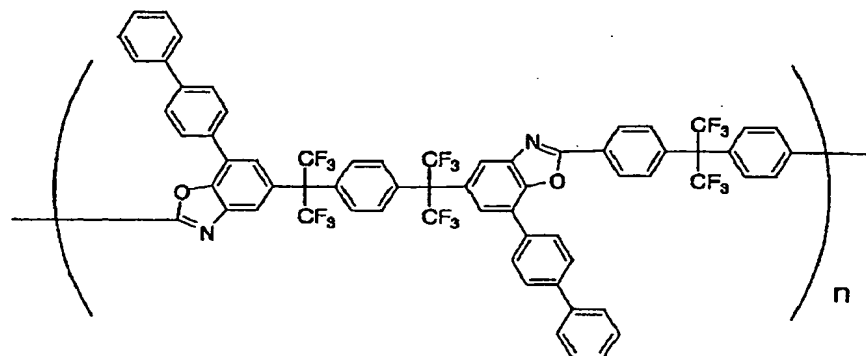
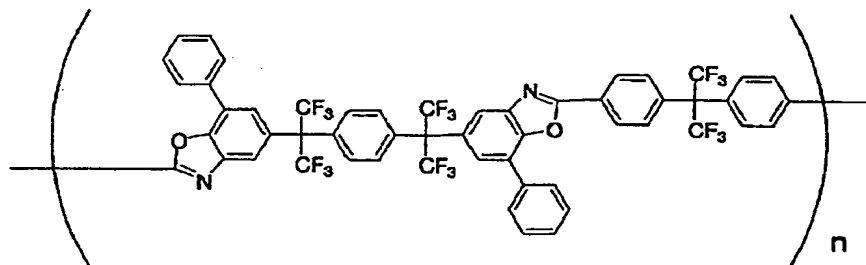
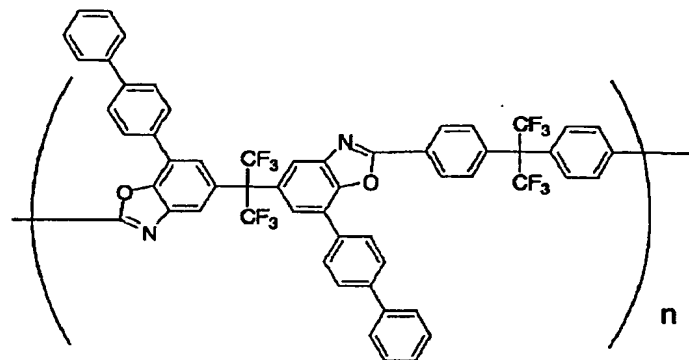
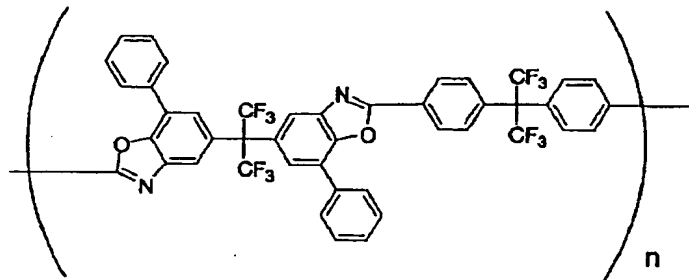
リマーに限定されるものではない。

*【0044】

【0043】例えば、ポリベンゾオキサゾールであれ
ば、

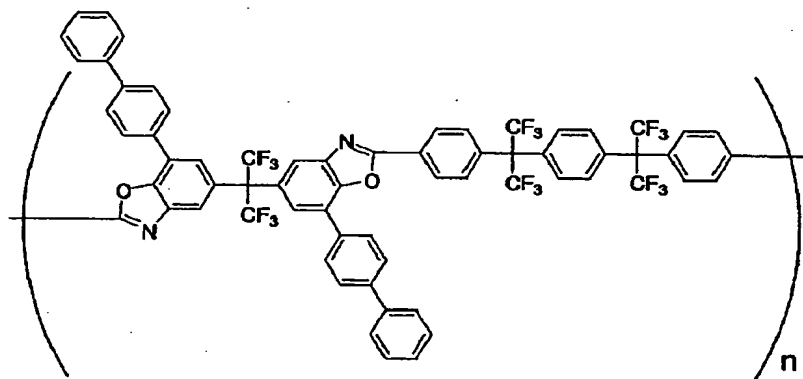
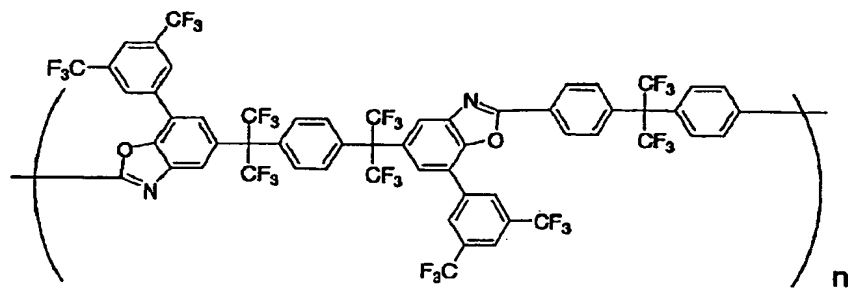
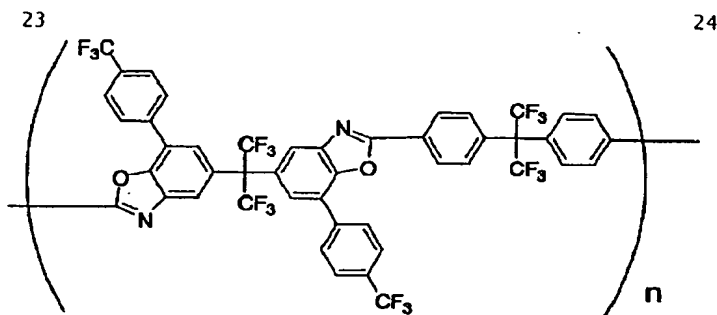
【化21】

*



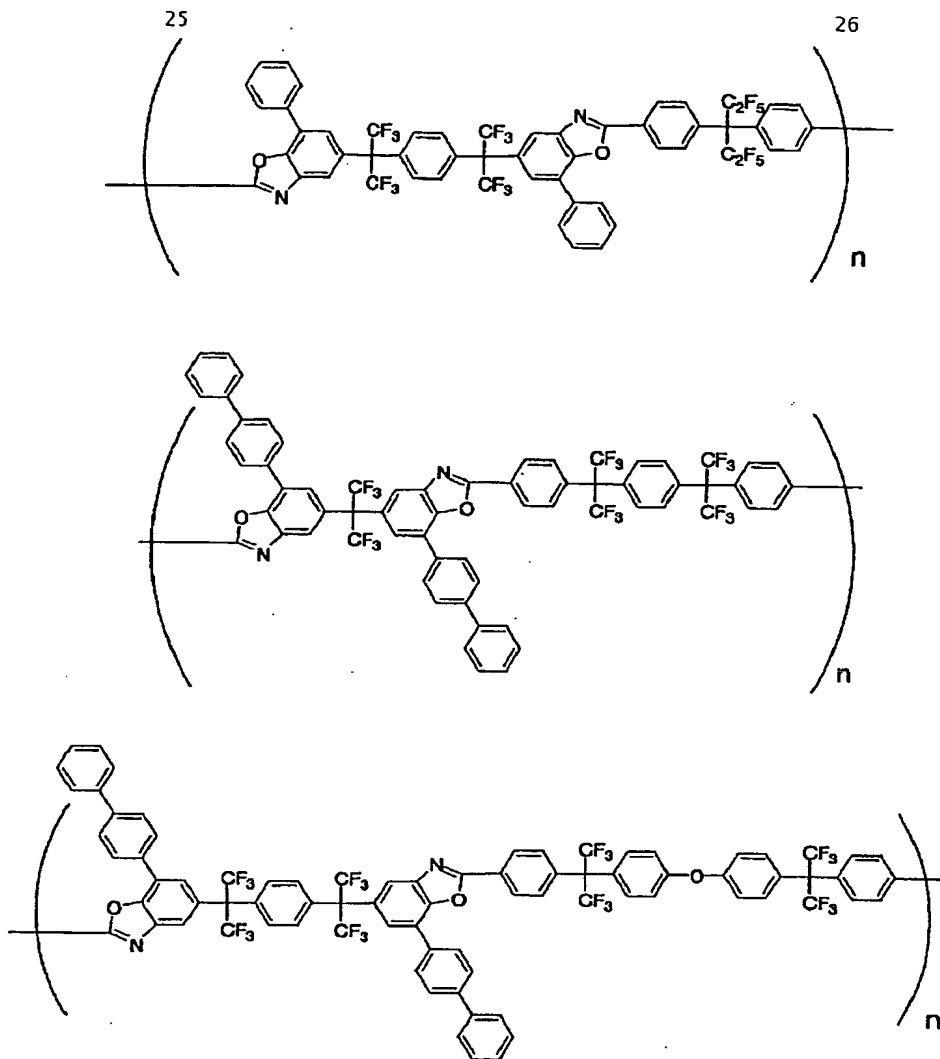
【0045】

【化22】



[0046]

〔化23〕



【0047】などを例示することができる。

【0048】これらのポリマーを合成するにあたっては、公知の方法（最新耐熱性高分子，三田達，株式会社総合技術センター，pp14-39；特開2000-109558号；特開2000-219742号；特開2000-212281号）を用いることができる。

【0049】これらのポリマーの用途としては、例えば、電子材料（層間絶縁膜、プリント基板、電線の絶縁材、LSIの表面保護膜、コネクタ、スイッチ）、光学用途（光ファイバー、光学接着剤）、航空機部品、自動車部品、記録媒体基板、耐熱接着剤、耐熱摺動材、機械部品、電気部品、配管材料、塗料、レジスト材料などを挙げることができるが、特に半導体の多層配線用層間絶縁膜に用いるのが好ましい。

*【0050】

【発明の効果】本発明は、有用なモノマーである新規なビス（3-アミノ-5-アリール-4-ヒドロキシアリール）フルオロアルカン誘導体を提供する。これらのモノマーを用いて、より耐熱性、電気絶縁性、低誘電率化に優れたポリマーを提供することができる。

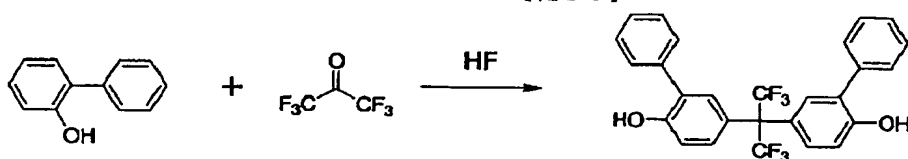
【0051】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。

【0052】実施例1 2,2-ビス（4-ヒドロキシ-3-フェニルフェニル）ヘキサフルオロプロパンの合成

【0053】

【化24】

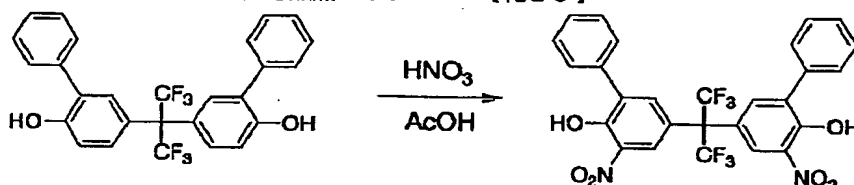


27

【0054】*o*-フェニルフェノール1.36g(8.0mmol)を50cc耐圧反応管に仕込み、 -75°C に冷却したトラップ管にヘキサフルオロアセトン0.5ml

(0.65g:4.0mmol)を捕捉して、 -75°C に冷却した耐圧反応管に移した。次いで、同温度で無水フッ化水素6g(300mmol)を充填した。混合物を 80°C で12時間攪拌後、 -70°C に冷却した。反応混合物を炭酸水素ナトリウム35g-水300g-酢酸エチル100mlの混合物へ注ぎ、有機層を分離した。水層を酢酸エチル50mlで2回抽出し、有機層を合して飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄、硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を減圧留去した。

【0055】残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン:酢酸エチル=3:1)に付して2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-フェニルフェニル)ヘキサフルオロプロパン0.433g(22.6%)を融点149*

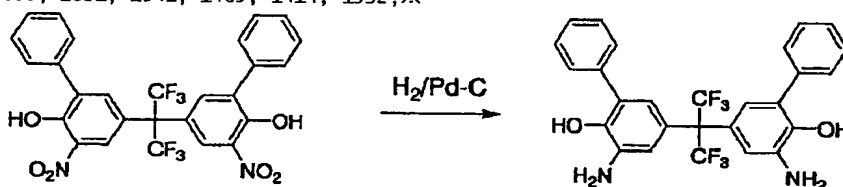


【0058】2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-フェニルフェニル)ヘキサフルオロプロパン0.41g(0.84mmol)を4.6mlの酢酸に溶解し、室温攪拌下、60%硝酸0.38mlを加えた。室温で5分間攪拌することで、黄色の結晶が析出した。同温度で30分攪拌した後、 60°C で2時間攪拌した。水50mlで希釈して、ジクロロメタン50mlで2回抽出した。有機層を合して飽和食塩水で洗浄後、硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧濃縮した。

【0059】残渣の黄色結晶をヘキサン:酢酸エチル=4:1から再結晶して2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-ニトロ-5-フェニルフェニル)ヘキサフルオロプロパン0.47g(96%)を融点174.5~175.0 $^{\circ}\text{C}$ の黄色結晶として得た。

Rf=0.54(n-hexane:AcOEt=4:1).

IR(KBr) cm^{-1} : 3206, 1621, 1541, 1469, 1414, 1332,*



【0062】2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-ニトロ-5-フェニルフェニル)ヘキサフルオロプロパン0.24g

(0.42mmol)をメタノール10mlに溶解し、アルゴン雰囲気下10%パラジウム/炭素0.11gを加えた後、常圧水素雰囲気下で、30分室温で攪拌を行った。不溶の原料が溶解しないので、 60°C に加温しながら24時間激しく攪拌した。雰囲気を窒素に代えた後に反応

28

* $\sim 152^{\circ}\text{C}$ の白色固体として得た。

Rf=0.24(n-hexane:AcOEt=3:1).

IR(KBr) cm^{-1} : 3548, 1616, 1506, 1489, 1253, 1206, 1168, 1133, 1025, 971, 960, 820, 772, 730, 716, 702.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3; \text{TMS}) \delta$: 5.7(bs, 2H, OH), 7.0(d, J=9.6Hz, 2H, Ar-H), 7.2-7.6(m, 14H, Ar-H).

$^{19}\text{F-NMR}(\text{CDCl}_3; \text{CFCl}_3) \delta$: -64.5(s, 6F).

Low Mass: 488(M⁺), 419(M-CF₃)*.

High Mass: 488.12161(実測値); 488.12110(C₂₄H₁₈F₆O₂に対する計算値)。

【0056】実施例2 2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-ニトロ-5-フェニルフェニル)ヘキサフルオロプロパンの合成

【0057】

【化25】

* 1255, 1215, 1186, 1148, 1136, 1006, 992, 967, 896, 779, 722, 697, 659.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3; \text{TMS}) \delta$: 7.7-7.8(m, 10H, Ar-H), 7.6(bd, J=1.8Hz, 2H, Ar-H), 8.3(bd, J=2.6Hz, 2H, Ar-H), 11.2(bs, 2H, OH).

$^{19}\text{F-NMR}(\text{CDCl}_3; \text{CFCl}_3) \delta$: -64.5(s, 6F).

Low Mass: 578(M⁺), 509(M-CF₃)*.

High Mass: 578.08979(実測値); 578.09126(C₂₄H₁₆F₆N₂O₄に対する計算値)。

【0060】実施例3 2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ-5-フェニルフェニル)ヘキサフルオロプロパンの合成

【0061】

【化26】

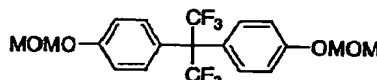
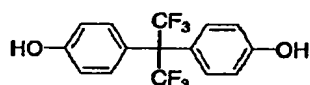
混合物をセライト濾過し、次いでメタノールで洗浄した。濾液および洗浄液を合して、減圧濃縮後の固体を酢酸エチルに熱時溶解させた後、ヘキサンを加えて室温放置することにより2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ-5-フェニルフェニル)ヘキサフルオロプロパン0.102gを融点301~308 $^{\circ}\text{C}$ (分解)の白色結晶として得た。

【0063】結晶母液をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：ヘキサン：酢酸エチル=3:2）に付して2,2-ビス（3-アミノ-4-ヒドロキシ-5-フェニルフェニル）ヘキサフルオロプロパン0.070gを白色固体として得た。

【0064】合計で0.172g（80.0%）を得た。

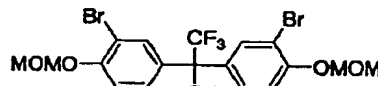
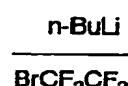
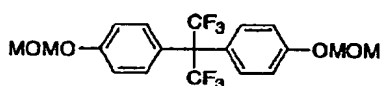
Rf=0.14(n-hexane:AcOEt=2:1).

IR(KBr) cm^{-1} : 3404, 3330, 1614, 1505, 1488, 1434, 1255, 1236, 1203, 1161, 1132, 1088, 965, 774, 720, 711.



【0067】水素化ナトリウム（50%）1.6g（33.3mmol）をn-ヘキサン20mlで2回洗浄して鉱油を除去した後、脱水DMF30mlを加えた。0℃に冷却し、アルゴン雰囲気下、懸濁攪拌しながら2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン4.24g（12.6mmol）と脱水DMF30mlとの溶液を加えた。室温に昇温して、1時間攪拌した。再度0℃に冷却して、クロロメチルメチルエーテル2.0ml（26.6mmol）を加えた。室温で1時間攪拌後、水5mlを0℃で滴下することにより反応を終了させた。室温において、さらに水で希釈後、酢酸エチルで抽出した。有機層を合して飽和食塩水で洗浄、硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を減圧留去した。

【0068】残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：ヘキサン：ジエチルエーテル=3:1）に付※



【0071】2,2-ビス（4-メトキシメチルオキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン2.27g（5.35mmol）を、アルゴン雰囲気下、脱水ジエチルエーテル50mlに溶解し、n-ブチルリチウム11ml（1.5M, 16.5mmol）を室温攪拌下で加えた。同温度で3時間攪拌後、0℃に冷却し、ジブromotetrafluoroethane 2.3ml（19.4mmol）とTHF（脱水）20mlとの混合溶液を加えた。1.5時間要して室温に昇温後、同温度で13時間攪拌した後に飽和塩化アンモニウム水溶液で後処理し、酢酸エチルで2回抽出した。有機層を合して飽和食塩水で洗浄後、硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧濃縮した。

【0072】残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：ヘキサン：酢酸エチル=4:1）に付して、減圧濃縮後の残渣をジエチルエーテル-n-ヘキサンより結晶化させることにより、2,2-ビス（3-ブromo-4-メト

* $^1\text{H-NMR}((\text{CD}_3)_2\text{CO}; \text{TMS}) \delta$: 6.6(bs, 2H, Ar-H), 7.0(b s, 2H, Ar-H), 7.2-7.7(m, 10H, Ar-H), 7.9(bs, 3H, N H₂およびOH).

$^{19}\text{F-NMR}((\text{CD}_3)_2\text{CO}; \text{CFCl}_3) \delta$: -63.0(s, 6F).

Low Mass: 518(M⁺), 449(M-CF₃)⁺,

High Mass: 518.14152 (実測値); 518.14290 (C₂₀H₂₀F₆N₂O₂に対する計算値)。

【0065】実施例4 2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパンのメトキシメチル化反応

【0066】

【化27】

※して2,2-ビス（4-メトキシメチルオキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン4.65g（86.9%）を得た。

Rf=0.50(n-hexane:Et₂O=3:1).

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3; \text{TMS}) \delta$: 3.5(s, 6H, CH₃×2), 5.2(s, 4H, CH₂×2), 6.9-7.4(m, 8H, Ar-H).

$^{19}\text{F-NMR}(\text{CDCl}_3; \text{CFCl}_3) \delta$: -64.6(s, 6F).

Low Mass: 424(M⁺), 393(M-CH₃O)⁺, 355(M-CF₃)⁺.

High Mass: 424.11041 (実測値); 424.11093 (C₂₀H₂₀F₆O₂に対する計算値)。

【0069】実施例5 2,2-ビス（3-ブromo-4-メトキシメチルオキシフェニル）ヘキサフルオロプロパンの合成

【0070】

【化28】

キシメチルオキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン1.13g（36.3%）を得た。

Rf=0.48(n-hexane:AcOEt=3:1).

IR(KBr) cm^{-1} : 2961, 2926, 1603, 1500, 1268, 1254, 1206, 1171, 1151, 1089, 1051, 983, 969, 926, 812, 744, 678.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3; \text{TMS}) \delta$: 3.5(s, 6H, CH₃×2), 5.2(s, 4H, CH₂×2), 7.1-7.6(m, 6H, Ar-H).

$^{19}\text{F-NMR}(\text{CDCl}_3; \text{CFCl}_3) \delta$: -64.6(s, 6F).

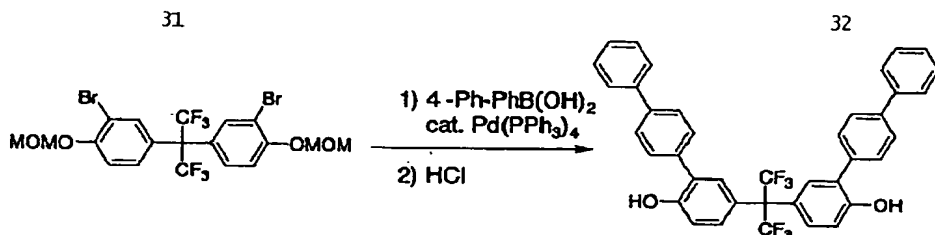
Low Mass: 582(M⁺), 551(M-CH₃O)⁺, 501(M-Br)⁺.

High Mass: 581.93039 (実測値); 581.93003 (C₂₀H₁₈Br₂F₆O₂に対する計算値)。

【0073】実施例6 2,2-ビス（3-ピフェニル-4-ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパンの合成

【0074】

【化29】



【0075】テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.107g(0.09mmol)をジメトキシエタン4mlにアルゴン雰囲気下懸濁し、2,2-ビス(3-ブromo-4-メトキシメチルオキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン1.03g(1.77mmol)のジメトキシエタン6ml溶液を攪拌しながら室温に加えた。10分後、ビフェニルボロン酸1.05g(5.30mmol)のエタノール-ジメトキシエタン(1:1 v/v)10ml溶液を加えた。直ちに炭酸ナトリウム水溶液1.8ml(脱気済: 2M, 3.6mmol)を加えてから、21時間還流した(オイルバス温度: 100℃)。放冷後の反応混合物をセライト濾過し、ジメトキシエタンで洗浄した。濾液および洗液を合して減圧濃縮し、残渣をジクロロメタンに溶解後、水および飽和食塩水で洗浄した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧濃縮物をTHF 10mlに溶かし、濃塩酸0.4mlを加えて50℃で2時間加熱した。放冷後、水で希釈、酢酸エチル抽出して、飽和食塩水で洗浄した有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した。

【0076】減圧濃縮後の残渣をシリカゲルカラムクロ*

*マトグラフィー(展開溶媒: ヘキサン: 酢酸エチル=3: 1)に付して2,2-ビス(3-ビフェニル-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン0.783g(69.1%)を白色固体として得た。

Rf=0.46(n-hexane: AcOEt=2:1).

Rf=0.25(n-hexane: AcOEt=3:1)

IR(KBr) cm^{-1} : 3381, 3030, 2979, 1601, 1500, 1486, 1255, 1200, 1171, 971, 839, 767, 699.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3; \text{TMS}) \delta$: 5.5(bs, 2H, OH), 7.0(d, J=8.9Hz, 2H, Ar-H), 7.3-7.8(m, 22H, Ar-H).

$^{19}\text{F-NMR}(\text{CDCl}_3; \text{CFCl}_3) \delta$: -64.5(s, 6F).

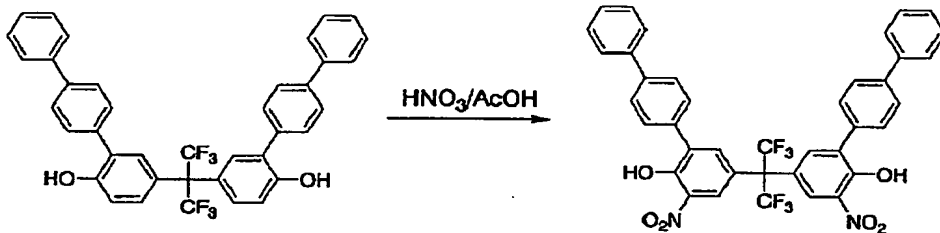
Low Mass: 640(M^+), 571($\text{M}-\text{CF}_3$)*.

High Mass: 640.18416(実測値); 640.18370($\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{F}_6\text{O}_2$ に対する計算値)。

【0077】実施例7 2,2-ビス(3-ビフェニル-4-ヒドロキシ-5-ニトロフェニル)ヘキサフルオロプロパンの合成

【0078】

【化30】



【0079】2,2-ビス(3-ビフェニル-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン0.54g(0.84mmol)を4.6mlの酢酸に溶解し、室温攪拌下、60%硝酸0.38mlを加えた。室温で5分間攪拌することで、黄色の結晶が析出した。同温度で9時間攪拌した。水50mlで希釈して、ジクロロメタン50mlで2回抽出した。有機層を合して飽和食塩水で洗浄後、硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧濃縮した。

【0080】残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒: ヘキサン: 酢酸エチル=4:1)に付して2,2-ビス(3-ビフェニル-4-ヒドロキシ-5-ニトロフェニル)ヘキサフルオロプロパン0.60g(97.8%)を得た。エーテルから結晶化させることで、融点146.0~147.5℃の黄色結晶として得た。

Rf=0.59(n-hexane: AcOEt=4:1).

IR(KBr) cm^{-1} : 3208, 3122, 3031, 1736, 1724, 1621, 1546, 1489, 1467, 1422, 1401, 1324, 1256, 1208, 1147, 1084, 1008, 970, 839, 776, 719, 696, 671.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3; \text{TMS}) \delta$: 7.3-7.8(m, 20H, Ar-H), 8.3(bd, J=2.6Hz, 2H, Ar-H), 11.3(bs, 2H, OH).

$^{19}\text{F-NMR}(\text{CDCl}_3; \text{CFCl}_3) \delta$: -64.5(s, 6F).

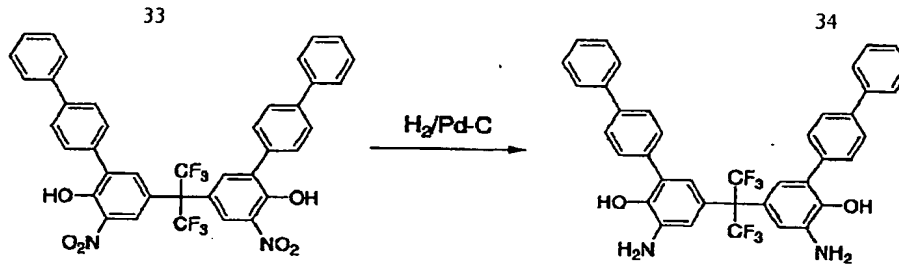
Low Mass: 730(M^+), 700($\text{M}-\text{NO}$)*.

High Mass: 730.15467(実測値); 730.15386($\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_6$ に対する計算値)。

【0081】実施例8 2,2-ビス(3-アミノ-5-ビフェニル-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンの合成

【0082】

【化31】



【0083】2,2-ビス(3-ヒフェニル-4-ヒドロキシ-5-ニトロフェニル)ヘキサフルオロプロパン0.30g

(0.41mmol)をメタノール10mlに溶解し、アルゴン雰囲気下10%パラジウム/炭素0.11gを加えた後、常圧水素雰囲気下で、60℃に加熱しながら24時間激しく攪拌した。雰囲気気を窒素に代えた後に反応混合物をセライト濾過し、次いでメタノールで洗浄した。濾液および洗浄液を合して、減圧濃縮後の固体を酢酸エチルに熱時溶解させた後、ヘキサンを加えて室温放置することにより2,2-ビス(3-アミノ-5-ヒフェニル-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン0.17gの白色結晶として得た。

【0084】結晶母液をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒：ヘキサン：酢酸エチル=3:2)に付して2,2-ビス(3-アミノ-5-ヒフェニル-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン0.07gを白色固体として得た。

【0085】合計で0.24g(87.2%)を得た。

Rf=0.22(n-hexane:AcOEt=3:1)。

¹H-NMR(CDCl₃; TMS) δ: 5.7(bs, 2H, OH), 7.0(d, J=9.6Hz, 2H, Ar-H), 7.3-7.8(m, 20H, Ar-H), 7.9(bs, 3H, NH₂)。

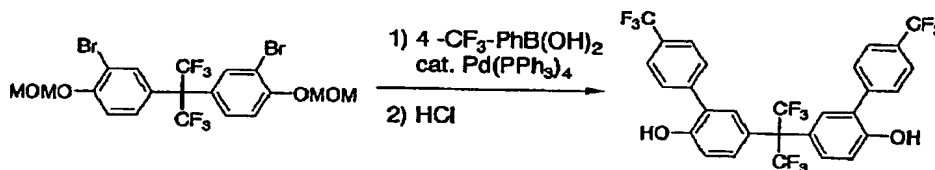
¹⁹F-NMR(CDCl₃; CFCI₃) δ: -64.5(s, 6F)。

Low Mass: 670(M⁺), 601(M-CF₃)⁺。

【0086】実施例9 2,2-ビス{4-ヒドロキシ-3-(4-トリフルオロメチルフェニル)フェニル}ヘキサフルオロプロパンの合成

【0087】

【化32】



【0088】テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.073g(0.06mmol)をジメトキシエタン3mlにアルゴン雰囲気下懸濁し、2,2-ビス(3-ブromo-4-メトキシメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン0.70g(1.20mmol)のジメトキシエタン4ml溶液を攪拌しながら室温に加えた。10分後、4-トリフルオロメチルフェニルボロン酸0.69g(3.6mmol)のエタノール3.5ml溶液を加えた。直ちに炭酸ナトリウム水溶液1.25ml(脱気済:2M, 2.5mmol)を加えてから、21時間還流した(オイルバス温度:90℃)。放冷後の反応混合物をセライト濾過し、ジメトキシエタンで洗浄した。濾液および洗液を合して減圧濃縮し、残渣をジクロロメタンに溶解後、水および飽和食塩水で洗浄した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧濃縮物をTHF7mlに溶かし、濃塩酸0.3mlを加えて50℃で2時間加熱した。放冷後、水で希釈、酢酸エチル抽出して、飽和食塩水で洗浄した有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した。

【0089】減圧濃縮後の残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒：ヘキサン：酢酸エチル=2:

30

1)に付して2,2-ビス{4-ヒドロキシ-3-(4-トリフルオロメチルフェニル)フェニル}ヘキサフルオロプロパン0.49g(65.3%)を得た。

Rf=0.37(n-hexane:AcOEt=4:1)。

IR(neat) cm⁻¹: 3369, 2990, 1708, 1619, 1519, 1400, 1378, 1327, 1257, 1169, 1128, 1070, 1045, 970, 844, 715, 627。

¹H-NMR(CDCl₃; TMS) δ: 5.7(bs, 2H, OH), 6.8-7.4(m, 6H, Ar-H), 7.72(bd, 4H, J=8.2Hz), 7.58(bd, 4H, J=8.2Hz)。

¹⁹F-NMR(CDCl₃; CFCI₃) δ: -64.5(s, 6F)。

Low Mass: 624(M⁺), 555(M-CF₃)⁺。

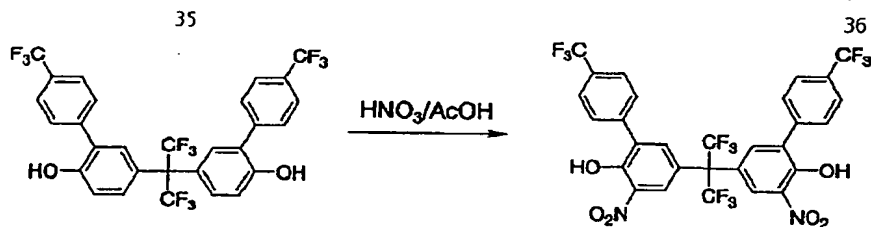
40

High Mass: 624.09477(実測値); 624.09587(C₂₄H₁₆F₁₂O₂に対する計算値)。

【0090】実施例10 2,2-ビス{4-ヒドロキシ-3-ニトロ-5-(4-トリフルオロメチルフェニル)フェニル}ヘキサフルオロプロパンの合成

【0091】

【化33】



【0092】2,2-ビス{4-ヒドロキシ-3-(4-トリフルオロメチルフェニル)フェニル}ヘキサフルオロプロパン0.26g(0.42mmol)を2.3mlの酢酸に溶解し、室温攪拌下、60%硝酸0.19mlを加えた。同温度で9時間攪拌した。水50mlで希釈して、ジクロロメタン50mlで2回抽出した。有機層を合して飽和食塩水で洗浄後、硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧濃縮した。

【0093】残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒;ヘキサン:酢酸エチル=6:1)に付して2,2-ビス{4-ヒドロキシ-3-ニトロ-5-(4-トリフルオロメチルフェニル)フェニル}ヘキサフルオロプロパン0.17g(57.1%)を得た。

* Rf=0.38(n-hexane:AcOEt=6:1)。

¹H-NMR(CDCl₃; TMS) δ : 7.74(bd, 4H, J=8.5Hz), 7.60(bd, 4H, J=8.5Hz), 7.65(bd, J=2.4Hz, 2H, Ar-H), 8.3(bd, J=2.4Hz, 2H, Ar-H), 11.3(s, 2H, OH)。

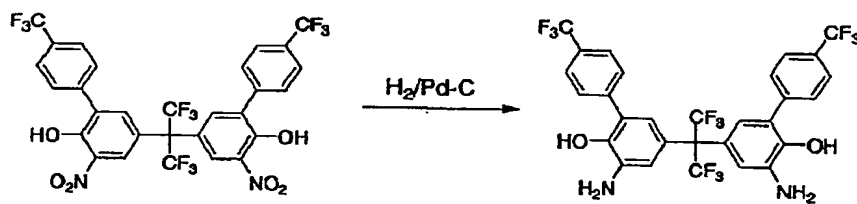
¹⁹F-NMR(CDCl₃; CFC1₃) δ : -63.5(s, 6F), -64.7(s, 6F)。

Low Mass : 714(M⁺), 645(M-CF₃)⁺。

【0094】実施例11 2,2-ビス{3-アミノ-4-ヒドロキシ-5-(4-トリフルオロメチルフェニル)フェニル}ヘキサフルオロプロパンの合成

【0095】

【化34】



【0096】2,2-ビス{4-ヒドロキシ-3-ニトロ-5-(4-トリフルオロメチルフェニル)フェニル}ヘキサフルオロプロパン0.20g(0.28mmol)をメタノール10mlに溶解し、アルゴン雰囲気下で10%パラジウム/炭素0.10gを加えた後、常圧水素雰囲気下で、60℃に加熱しながら24時間激しく攪拌した。雰囲気を窒素に代えた後に反応混合物をセライト濾過し、次いでメタノールで洗浄した。濾液および洗浄液を合して、減圧濃縮後の残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー

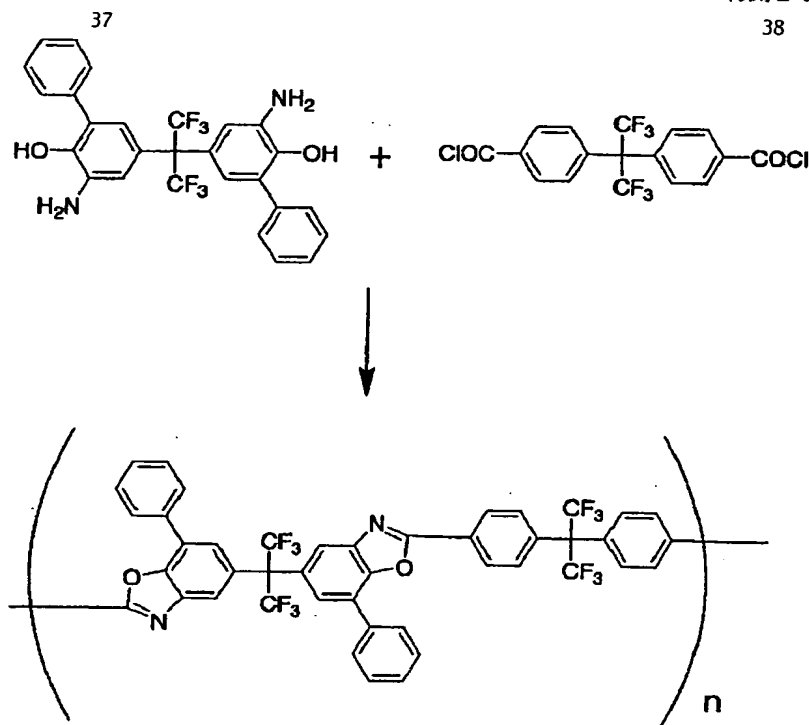
(展開溶媒;ヘキサン:酢酸エチル=3:2)に付して2,2-ビス{3-アミノ-4-ヒドロキシ-5-(4-トリフルオロメチルフェニル)フェニル}ヘキサフルオロプロパン0.15g(81.9%)を得た。

Low Mass : 654(M⁺), 585(M-CF₃)⁺。

【0097】実施例12

【0098】

【化35】



【0099】2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ-5-フェニルフェニル)ヘキサフルオロプロパン5.18g(10mmol)、トリエチルアミン3.1ml(22mmol)を1-メチル-2-ピロリジノン20mlに溶かし、氷浴にて冷却した。窒素雰囲気下で、攪拌しながら1-メチル-2-ピロリジノン10mlに溶かした4,4'-ヘキサフルオロイソプロピリデンジフェニル-1,1'-ジカルボニルクロライドClCO(C₆H₄)C(CF₃)₂(C₆H₄)COCl 4.29g(10mmol)を30分間で滴下した。氷浴をはずし、室温で終夜攪拌した。反応溶液をイソプロパノール/水=40ml/200mlに注ぎ、攪拌した。イソプロパノール/水=40ml/200ml、最後に水800mlで洗浄後、20時間真空乾*

* 燥(70℃)して、ポリヒドロキシアミド樹脂7.80gを得た。

【0100】このポリヒドロキシアミド樹脂を1-メチル-2-ピロリジノンに溶かし、濃度5重量%の溶液に調整した。スピナーを用いて回転数100rpm(5秒)から1000rpm(30秒)でウェハー上に塗布し、オープンを用いて300℃で3時間乾燥させて、強靱な薄黄褐色透明なフィルム(ポリベンゾオキサゾール樹脂)を得た。熱重量分析(空气中、昇温速度10℃/分)により熱分解開始温度を測定したところ、約480℃であった。フィルムの誘電率は1MHzで2.48であった。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F071 AA58 AF39 AF40 AF45 AH07
AH12 AH19 BC01
4H006 AA01 AB46 FC52 FE13 FE72
FE74
4J043 PA02 QB15 QB23 QB34 RA52
SA06 SA43 SA47 SA54 SA55
SA56 SA61 SA71 SA72 SB01
TA26 TA71 TB01 UA132
UA142 UA151 UA161 UA171
UB061 UB062 UB071 UB121
VA011 VA021 VA061 ZA12
ZA43 ZA46 ZB01 ZB03 ZB11
ZB22 ZB47 ZB51